

W2105-01

PRINTING PLATE MADE OF PHOTSENSITIVE RESIN

Patent number: JP3072353
Publication date: 1991-03-27
Inventor: KAWAHARA KEIZO; TOMITA AKIRA; NANHEI MASARU
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/09; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/09; (IPC1-7): G03F7/00; G03F7/09
- european:
Application number: JP19890208616 19890811
Priority number(s): JP19890208616 19890811

Report a data error here

Abstract of JP3072353

PURPOSE:To compatibly provide both of water developability and ink resistance in a relief part by incorporating particles having a phase consisting essentially of a hydrophobic polymer and a phase consisting essentially of a hydrophilic polymer. **CONSTITUTION:**The particles having the phase 1 consisting essentially of the hydrophobic polymer and the phase 2 consisting essentially of the hydrophilic polymer are incorporated. The phase 1 consisting essentially of the hydrophobic polymer is present preferably near the center of the particles and the phase 2 consisting essentially of the hydrophilic polymer is preferably present around the phase 1. The content ratio of the respective phases 1, 2 in the particle may be arbitrary. The hydrophobic polymer is essential in the phase 1 and the hydrophilic polymer component is essential in the phase 2 as the respective phases in the particles. The phase 1 may contain the hydrophilic component and the phase 2 may contain the hydrophobic component. The compsn. ratio in this case is arbitrary. Thus, the water developability and the ink resistance in the relief part are compatibly obtd..



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2940006号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 3 F 7/00

5 0 2

G 0 3 F 7/00

5 0 2

7/004

5 0 1

7/004

5 0 1

7/027

5 0 2

7/027

5 0 2

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平1-208616

(22) 出願日

平成1年(1989) 8月11日

(65) 公開番号

特開平3-72353

(43) 公開日

平成3年(1991) 3月27日

審査請求日

平成8年(1996) 8月9日

(73) 特許権者 999999999

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者

河原 恵造

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋

紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

富田 晃

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋

紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

南平 勝

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋

紡績株式会社総合研究所内

審査官 吉田 禎治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂印刷版

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非架橋の疎水性ポリマーを主成分とする相の周囲に親水性ポリマーを主成分とする相が存在する粒子、エチレン性不飽和基を含有する化合物および光重合開始剤を含有する感光性樹脂印刷原版を現像処理して得られた感光性樹脂印刷版。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はゴム弾性を有し、水系現象可能で、かつ耐インキ性の優れた感光性樹脂印刷版に関し、特に本発明はフレキシ印刷用として有用な感光性樹脂印刷版に関するものである。

(従来の技術)

従来のフレキシ印刷用感光性樹脂版としては有機溶剤で現像するものが知られているが、これらの印刷版は毒

2

性、引火性など人体および環境への安全性に問題があった。

そのためこれに代わるものとして、水系現象可能な感光性樹脂組成物が提案されている。

たとえば、共役ジエン系炭化水素と α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその塩を必須成分とし、これにモノオレフィン系不飽和化合物とを含む共重合体と光重合性不飽和単量体、光増感剤を含有する感光性樹脂組成物を用いる方法(特開昭52-134655号公報、特開昭53-10648号公報、開昭61-22339号公報参照)や、共役ジエン系炭化水素重合体又は共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物との共重合体と親水性高分子化合物、非気体状エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性エラストマー組成物(特開昭60-211451号公報参照)、 α 、 β -エチレ

ン性不飽和基を含有する疎水性オリゴマー、エストラマー水膨潤性物質及び光重合開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物（特開昭60-173055号公報参照）等がある。

また刷版の機械的強度、反発弾性等の性能の向上を目的として、硬質の有機微粒子を含有する感光性樹脂組成物（特開昭63-8648号公報参照）、刷版のインキ受容性向上を目的として2相構造を有し、ジアゾ化合物、重クロム酸塩を連続相に含み分散相が10 μ 以下の粒子を含有する感光性樹脂組成物（特公昭59-36731号公報参照）等がある。

（発明が解決しようとする課題）

上記組成物における前者は、水系現像液、例えばアルカリ水溶液、又はアルカリ水溶液-有機溶剤系による現像が可能であるが、PH5.0~9.0のいわゆる生活用水による現象が困難であり、かつレリーフ部の耐インキ性が十分でない等問題点を多く含んでいる。

また上記組成物における後者は水系現像を可能とするためには親水性成分が連続相に含まれていなくてはならず、その場合親水性成分の含有量は熱力学的安全性上、分散相形成成分含有量より多くする必要がある。この場合もまた水現像性とレリーフ部の耐インキ性の両立は困難である。

また感光性樹脂組成物として、その光学特性、即ち光透過性が基本であり、構成原材料間の相溶性が良好であることが要求される。従って組成物に含まれる親水性ポリマーは、本来その極性の高いものが多いので、混合する他の原料も極性が高い方が好ましい。ところが共役ジエン系炭化水素の重合体は一般に極性が低いために、相溶性の良い親水性ポリマーの種類や混合する比率が限定

（課題を解決するための手段）

そこで本発明者らは鋭意検討の結果、感光性樹脂印刷版の相構造を制御することによって前記問題点を解決することができた。

すなわち本発明は、非架橋の疎水性ポリマーを主成分とする相の周囲に親水性ポリマーを主成分とする相が存在する粒子、エチレン性不飽和基を含有する化合物および光重合開始剤を含有する感光性樹脂印刷版を現像処理して得られた感光性樹脂印刷版である。

本発明における粒子は、疎水性ポリマーを主成分とする相および親水性ポリマーを主成分とする相を有する少なくとも2相より構成され、必要に応じて可塑剤等を有する3相以上より構成されてもよい。粒子内における各相の構成は第1図に示した如く、疎水性ポリマーを主成分とする相（I）が粒子の中心付近に存在し、親水性ポリマーを主成分とする相（II）が相（I）の周囲に存在するものである。粒子内における各相の含有比は任意でよい。粒子内における各相は相（I）では疎水性ポリマーが必須であり、相（II）では親水性ポリマー成分が必

須であり、相（I）は親水性成分を含有してもよく、また相（II）は疎水性成分を含有してもよい。この場合組成比は任意であり、粒径および粒度分布も任意でよいが、解像度、現像性の点で粒径は0.01 μ ~100 μ が好ましい。

本発明における感光性樹脂印刷版の相構造は、顕微鏡で観察すると前記した粒子を分散相とし、その粒子の粒径は0.01~数100 μ mであり、染色することによって疎水性ポリマーと親水性ポリマーとを主成分とする相が存在し、連続相として、疎水性成分、親水性成分を含有しているのが判る。なお本発明における分散相と連続相の構成比は任意である。

本発明感光性樹脂印刷版を形成する感光性樹脂組成物としては、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、架橋剤および光開始剤を必須成分とし、まず疎水性ポリマーとして好ましいものは、ガラス転移温度が5 $^{\circ}$ C以下のポリマーであり、汎用エラストマーとして用いられるものが含まれる。例えば共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体、共役ジエン系炭化水素を含まない重合体等が挙げられ、架橋のないポリマーが好ましい。

共役ジエン系炭化水素としては1,3ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が使用される。共役ジエン系炭化水素は、単独で用いてもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

モノオレフィン系不飽和化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が使用される。

共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、又は共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体としては、ブタジエン共重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソプレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン-スチレン共重合体等があげられる。

共役ジエン系炭化水素を含まない重合体として塩素を

特定量含有するエラストマー及び非共役ジエン系炭化水素を挙げることができる。

ゴム弾性を示すものは、塩素含有率が50~10重量%で、かつガラス転移温度（以下T_gという）が5℃以下のポリマーとしては、塩素原子を含有する単量体の重合、又は塩素原子を含有する単量体と共重合しうる他の単量体との共重合から得られる。なお塩素又は塩素を含む活性物質と塩素原子を含有しない重合体を反応することからも得られ、具体的には下記のを挙げることができる。エピクロルヒドリン重合体、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリン-プロピレンオキシド共重合体および、又はこれらとアリルグリシジルエーテルの共重合体であるエピクロルヒドリンゴム〔大阪曹達工業（株）製エピクロマー、Goodrich

（株）製HYDRIN、日本ゼオン（株）製GECHRON、ゼオスバン、Hercules（株）製 HERCLOR〕、塩素化ポリエチレン〔昭和電工（株）製 エラスレン、大阪曹達工業

（株）製 ダイソラック、Hoechst（株）製 HORTALIT Z、Dow Chemical（株）製 DOWCPE〕、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン、塩化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレンゴムなどが挙げられ、これらのポリマーは単独でも、二種類以上組合せて用いてもよい。

ポリマーの塩素含有率は、10~50重量%であり、この範囲をはずれると、その柔軟性が損なわれたり、熱安定性が悪くなって、感光性樹脂組成物が硬すぎたり、着色が生じ易くなるので好ましくない。なお塩素原子を含む共役ジエン系炭化水素重合体又はその共重合体は主鎖中に炭素不飽和結合を含有するので、耐候性などの化学安定性が飽和結合のみの場合より劣る欠点がある。また光照射後の感光性樹脂組成物の物性は本発明における疎水性成分の性質に大きく依存するので疎水性成分が本質的にゴム弾性体であることが好ましい。そのため、そのT_gは5℃以下が必要であり、特に-10℃以下が好ましい。

なお本発明では、前記疎水性ポリマーのみならずこれと相容性の良好かつ耐オゾン性のあるエラストマー、たとえばアクリルゴム、ポリウレタン系エラストマーなどをブレンドしてもよい。

本発明における疎水性ポリマーの全組成物中の含有率は、印刷版としての物性および形状保持性を考慮して20重量%以上、特に30重量%以上が好ましく、また光重合性の点からみて、80重量%以下、特に70重量%以下が好ましい。

次に本発明における親水性ポリマーとは、水、または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、又は界面活性剤等を含む現像液に可溶あるいは膨潤（分散）するポリマーを意味し、-CO₂M基、-SO₃M基、（Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す）、-NH₂、-OHなどの親水基を有し、かつ鎖状で架橋の無いポリマーである。

このような親水性ポリマーの例として、ポリビニルア

ルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロースなどの汎用樹脂の他に（メタ）アクリル酸とジエン化合物を共重合させたジエン系ゴム、無水マレイン酸で変性した液状ポリブタジエン、又特に効果的な骨格としては-COOM基（Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す）を50~50,000当量/10⁶g有するポリマーであり、前記周期表I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。なお本発明において-COOM基が50当量/10⁶g未満では水に対する親和性が劣り中性水で現像することが難しく、一方50,000当量/10⁶gを超えると、耐水系インキ性が劣るので好ましくない。

親水性ポリマーとして具体的には-COOM基含有ポリウレタン、-COOM基含有ポリウレアウレタン、-COOM基含有ポリエステル、-COOM基含有エポキシ化合物、-COOM基含有ポリアミド酸、-COOM基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、-COOM基含有スチレン-ブタジエン-コポリマー、-COOM基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、メチルセルロース（MC）、ポリエチレンオキサ이드、ポリエチレンイミン、及び該化合物誘導体等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

なお前記親水性ポリマーに含有されるカルボキシル基の少くとも一部を中和するために使用される化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、カリウム-ブトキサイド、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ金属のアルコキサイド、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物、アルミニウムイソプロポキサイドを始めとする多価金属アルコキサイド、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン等の第3級アミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2級アミン、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1級アミン、モルホリン等の環状アミン、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート、炭酸アンモニウム塩、アンモニウム塩等を挙げることが出来る。これらは、単独あるいは複数種組み合わせて使用してよい。

また前記親水性ポリマーは-COOM基以外に親水部としてポリオキシアルキレン鎖を有していてもよく、また架橋剤として作用できるようにエチレン性不飽和基を含有していてもよい。

また本発明において前記親水性ポリマー以外に例え

ば、水酸基、アミノ基、スルホン酸基等の親水性基および／あるいはポリオキシアルキレン鎖を有するポリマーなどを併用してもよい。

なお親水性ポリマーの全組成物中の含有率は、水系現象性や耐水系インク性を考慮して、5～50重量%、特に5～40重量%が好ましく、さらに7～20重量%が望ましい。

本発明において配合される活性光線により重合し得るエチレン性不飽和基を含有する化合物としては、機能として前記感光性以外に疎水性、親水性あるいは疎水性、親水性の両性を有してもよく、少なくとも1個の末端エチレン性基を含有するものであり、この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成し得るものである。適当なエチレン性不飽和化合物はポリオール類の不飽和エステル、特に α -メチレンカルボン酸とのかかるエステル類であり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、フマル酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステルなどが挙げられ、またN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ラウリルマレイミドなどのN置換マレイミド化合物、オリゴニトリル・ブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴニトリル・ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴウレタンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエン-ウレタンジ(メタ)アクリレートなどのオリゴ(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独でも組合せて用いてもよい。

エチレン性不飽和基を含有する化合物の組成物中の含有率は1～50重量%が好ましく、1重量%より少ないと光重合性に支障が出るため、現像後に画像が残らなくなる。逆に50重量%より多いと形状保持性に支障が出る。また光照射後の版が硬く、脆くなるため、フレキソ印刷版用材としては不向きになるので好ましくない。さらに望ましくは5～40重量%である。

エチレン性不飽和基を含有する化合物はその極性すなわち、疎水性あるいは親水性等により連続相あるいは分散相に存在する。

次に本発明において配合される光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾ

フェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン等がある。これらは組成物中、0.01～5重量%含有されるのが好ましい。0.01%より少ないと光重合開始能に支障をきたし、5%より多いと、自ら庶光により硬化深度が得られなくなって、現像により画像が欠け易くなるので好ましくない。さらに望ましくは0.1～3重量%である。

本発明において、光架橋反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記組成物以外に、熱重合禁止剤を0.001～5重量%含有させてもよい。有用な熱重合禁止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどが挙げられる。

本発明において、前記組成物の他に可塑剤として、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴム、液状ポリスチレンブタジエンゴム、液状イソpreneゴム等の、液状ゴムや、ポリビニルクロライド、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、等の比較的分子量のエラストマー、シリカ、珪藻土等の微粉体等を含有することができる。

本発明印刷版において、第1図に示す様な相構造を形成させる方法は限定されないが、例えば好ましい方法として、親水性ポリマーを膨潤する溶剤の配合を挙げることが出来る。即ち親水性ポリマーを膨潤、溶解するが疎水性ポリマーに対する膨潤度が小さい溶剤を配合する方法である。このような溶剤として具体的には、水、界面活性剤を含有する水、界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルエーテルスルホン酸ソーダ、脂肪酸をはじめとするアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウムをはじめとする塩を含有する水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、及び前記塩を含有するアルコール等を挙げることが出来、これを単独あるいは併用して用いることが出来る。更には親水性ポリマーを膨潤するものであればエステル系、ケトン系、アミド系等の溶剤を挙げることが出来る。具体的には酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチル

10

20

30

40

50

ケトン、メチルイソブチルケトンホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等をはじめとする溶剤でありこれに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独あるいは併用して用いることが出来る。

本発明の特徴である感光性樹脂印刷版の相構造は、前記した親水性ポリマーを膨潤させる溶剤と疎水性ポリマーを膨潤させる溶剤とを任意の割合で配合して相分離させることにより容易に得ることが出来る。この他に、相構造を形成させる方法としては、本発明における構造を有する微粒子をあらかじめ、エマルジョン重合、溶融押し出し、ミルブレンド等をはじめとする手段により調製し、感光性樹脂組成物調製時に分散することも可能であり、本発明はこれらの方法に限定されない。

また前記感光性樹脂版組成物を用いて印刷原版を作成する方法としては、前記各組成分を任意の順序により適当な溶剤、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、トルエンシクロヘキサノン、クロロホルム等疎水性ポリマーを膨潤溶解させる溶剤と、水、アルコールをはじめとする親水性ポリマーを膨潤、溶解、分散させる溶剤に溶解、混合し、前記溶剤をある程度除去して、適当な支持体、例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムに加熱、圧着することにより作成することが出来る。また支持体と異なる面に同じ様なフィルムあるいは水系現像液に可溶なポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ヒドロキシプロピルセルロース等の薄層をコーティング又はラミネートしたフィルムを設けてもよい。

前記方法によって得られた感光性樹脂版を硬化させる際に使用させる紫外線は150~500nmの波長、特に300~400nmの波長領域のものが有効であり、使用される光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線けい光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプが望ましい。感光性樹脂版は上記光源を用いて透明画像を有するネガフィルムを当てて紫外線を照射し画像露光させた後、露光されない非画像部を現像液を用いて除去して本発明感光性樹脂印刷版が得られる。

前記現像液としては、生活用水一般を含むpH5.0~9.0の水が最適であり、該水を主成分として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤等を含有してもよい。なお上記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ等が最適であり、他に、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が使用できる。

なお現像液は25℃~45℃で用いられるのが好ましい。

本発明感光性樹脂印刷版はゴム弾性を有し、フレキシ印刷版として有用である。また耐インク性、インクの転移性耐刷性にも優れている。なお、本発明で用いられる

感光性樹脂組成物は、主にフレキシ印刷版として有用であるが、フォトレジスト用、サンドブラスト用にも適用でき、他に紫外線によって硬化するエラストマーとしての用途、例えば接着剤、フィルム、塗料、その他にも使用することが出来る。

(作用)

本発明印刷版の特徴として、疎水性ポリマーを主成分とする相、親水性ポリマーを主成分とする相を有する粒子を分散相とし、親水性成分と疎水性成分を有する相を連続相とする相構造を挙げることが出来、現像時、連続相及び分散相粒子中の親水性ポリマーを主成分とする相は、吸水膨潤分散し、分散相の疎水性ポリマーを主成分とする相を分散させる。この機構によると疎水性ポリマーの含有量を増大させ、親水性ポリマーの含有量を小さくしても水現像が可能となり、従って親水性成分の含有量を小さくできるので、レリーフ部の耐水系インク性が向上されるものと思われる。

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

また本発明印刷版の硬度、反発弾性および相構造の確認を以下の方法で測定した。

硬度: JIS-K6301に準ずるスプリング式硬さ試験

(A形)法により20℃で測定した。

反発弾性率: $\phi 10\text{mm}$ (重さ4.16g)の鋼鉄製ボールを20cm地の高さより落下させ、跳ね戻る高さ(a)を読みとり、 $(a/20) \times 100\%$ 表示とした。

相構造の確認:

得られたレリーフを-60℃においてクライオミクロトーム(ライヘルトウルトラカットN)で2 μm の切片を作成し、0.5%の蒸気で染色することによって、疎水性ポリマーのみが染色されず、その状態を反射型顕微鏡で観察し、相構造をFT-IR顕微鏡法(BIOLAB Digilab FTS-40/UMA-300)で局所組成分析した。

または得られたレリーフを25℃においてプリモシアン(クリスタルバイオレット)1.0%水溶液に30分間浸漬することによって、親水性ポリマーが選択的に染色され、クライオミクロトーム(ライヘルトウルトラカットN)で2 μm の切片を作成し反射型顕微鏡で観察した。

実施例1

ヘキサメチレンジイソシアネート21.8部、ジメチロールプロピオン酸15.4部、ポリテトラメチレングリコール(PG-100 日本ポリウレタン工業(株)製)7.6部、およびジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ1.0部をテトラヒドロフラン300部に溶解した溶液を攪拌機の付いた1ℓフラスコに入れ、攪拌を続けながらフラスコを65℃に加熱し3時間反応を続けた。別の容器で、末端アミノ基含有アクリロニトリル・ブタジエンオリゴマー(Hycar AT BNX 1300×16字部興産(株)製)55.3部をメチルエチル

ケトン100部に溶解して調整した溶液を上記の1 & フラスコ内に室温下で攪拌しながら添加した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥してテトラヒドロフラン、メチルエチルケトンを除き、数平均分子量が21,000のポリマーを得た。次に該ポリマー100部をメチルエチルケトン100部に溶解した溶液に、水酸化リチウム4.8部をメチルアルコール100部に溶解した溶液を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌することによって親水性ポリマー〔I〕を得た。

上記親水性ポリマー〔I〕10部、疎水性ポリマーとして、塩素化ポリエチレン（H-135 大阪曹達（株）製）45部、スチレン・ブタジエンゴム（SBR1507日本合成ゴム（株）製）15部、ブタジエンオリゴアクリレート（PB-A 共栄社油脂（株））28.5部、ベンジルジメチルケタノール（イルガキュア651、チバガイギー（株）製）1部およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部をトルエン40部、水10部に溶解、分散させ、加熱ニードラーを用いて105℃で混練し脱泡後、得られた感光性樹脂組成物をヒートプレス機で105℃、100kg/cm²の圧力で、125μm厚みのポリエステルフィルムと、同じポリエステルフィルム上に2μmのポリビニルアルコールを片面にコートしたポリエステルフィルム間で、ポリビニルアルコールコート層が感光性樹脂と接するよう1分間加熱加圧して厚さ2.8mmのシートを作成した。

最上層のポリエステルフィルムを剥離して感光性樹脂層上にポリビニルアルコール膜を残し、画像を有するネガフィルムをその上に密着して水銀灯（大日本スクリーン社製）で、照度25W/m²、5分間露光を行った。ネガフィルムを除いた後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ2重量%を含有する中性水で40℃15分間、ブラシによる現像を行ったところ、レリーフの深度1.2mmの画像パターンが得られた。この画像パターンは使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。また得られたレリーフは、インキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

得られたレリーフを-60℃においてクライオミクローム（ライヘルトウルトラカットN）で2μmの切片を作成し、0.5%の蒸気で染色、反射型顕微鏡で観察し、相構造をFT-IR顕微法（BIOLAB Digilab FTS-40/UMA-300）で局所組成分析した。

各組成のうち疎水性成分である塩素ポリエチレンのみが染色されず親水性成分を含有し、ブタジエン成分を含有する他の成分が染色された。

分散相は10~数10μmの粒径を有し、染色された数μmの相と染色されない相を含有する。更に連続相は染色された。IR分析により分散相、連続相はともに疎水性成分である塩素化ポリエチレンと親水性成分を含有するブタジエン成分を含有しているが、連続相は分散相に比べてブタジエン成分の含有量が多いことが示された。

得られたレリーフを25℃においてブリモシアニン（ク

リスタルバイオレット）1.0%水溶液に30分間浸漬し、クライオミクローム（ライヘルトウルトラカットN）で2μmの切片を作成し反射型顕微鏡で観察した。各組成のうち親水性ポリマー〔I〕が選択的に染色され、前期0.5%染色と同程度の大きさを有する粒子の内部の一部、周囲及び連続相が染色されていることが示された。

実施例2

実施例1の親水性ポリマー〔I〕において水酸化リチウム4.8部のかわりに水酸化ナトリウム4.56部を用いた以外は全て実施例1と同様にしてレリーフパターンを得たところ、ネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例1と同様に0.5%及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例1と同様の相構造が観察された。

実施例3

実施例1の親水性ポリマー〔I〕において水酸化リチウム4.8部のかわりにN,N-ジメチルエチルメタアクリレート17.9部を用いた以外は全て実施例1と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現しインキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例1と同様に0.5%及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例1と同様の相構造が観察された。

実施例4

実施例1の親水性ポリマー〔I〕において水酸化リチウム4.8部のかわりに、水酸化リチウム2.4部、酢酸マグネシウム6.1部を用いた以外は全て実施例1と同様にしてレリーフパターンを得たところ、ネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキ受理転移性の優れたレリーフが得られた。

実施例5

実施例1の親水性ポリマー〔I〕において親水性ポリマー〔I〕のかわりにナトリウム塩化カルボキシル基含有ポリイソブレン（クラブレンIR840クラレ（株））を用いた以外全て実施例1と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキ受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例1と同様に0.5%及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例1と同様の相構造が観察された。

実施例6

実施例1において親水性ポリマー〔I〕のかわりにナトリウム塩化カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴム（ナトリウム塩化NIPOL 1072日本ゼオン（株））を用いた以外全て実施例1と同様にしてレリーフパターンを得たところ、ネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキ受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例1と同様に0.5%及びクリスタルバイオレ

トにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 7

実施例 1 において親水生ポリマー〔I〕のかわりにナトリウム塩化カルボキシル基含有スチレン-ブタジエン (SN-307 住友ノーガタック (株)) を用いた以外全て実施例 1 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 8

実施例 1 において塩素化ポリエチレンのかわりにエビクロルヒドリンゴム (エビクロマー H 大阪曹達 (株) 製) を用いた以外全て実施例 1 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 9

実施例 1 において塩素化ポリエチレンのかわりにスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (シェル石油化学社製クレイトン 1101 (商品名)) を用いた以外全て実施例 1 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 10

実施例 1 において親水生ポリマー〔I〕7.5部、塩素化ポリエチレン (H-135 大阪曹達 (株) 製) 47.5部、スチレン-ブタジエンゴム (SBR 1507 日本ゴム (株) 製) 15部、ブタジエンオリゴアクリレート (PB-A 共栄社油脂 (株)) 28.5部、ベンジルジメチルケタール (イルガキュア 651 チバガイギー (株)) 1部及びハイドロキノンモノメチルエーテル 0.5部を用い、後は全て実施例 1 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキ受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 11

実施例 1 において水のかわりにメチルアルコールを用いた以外全て実施例 1 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキの受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し、顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

実施例 12

実施例 4 において水のかわりにメチルアルコールを用いた以外全て実施例 4 と同様にしてレリーフパターンを得たところネガフィルムの画像を忠実に再現し、インキ受理転移性の優れたレリーフが得られた。

また実施例 1 と同様に $0.5\mu\text{m}$ 及びクリスタルバイオレットにより染色し顕微鏡観察すると実施例 1 と同様の相構造が観察された。

参考例

実施例 1 ~ 12 で得られたレリーフの現像速度、硬度及び反発弾性率を表 1 に示す。

表 1

15

16

	現像速度 (μ /15分)	硬度 (ショアA)	反発弾性率 (%)
実施例1	1300	58	35
" 2	1300	58	35
" 3	1300	57	35
" 4	1200	57	35
" 5	900	58	30
" 6	1000	58	30
" 7	1000	60	30
" 8	1300	58	35
" 9	1200	58	35
" 10	900	58	30
" 11	1300	58	35
" 12	1200	57	35

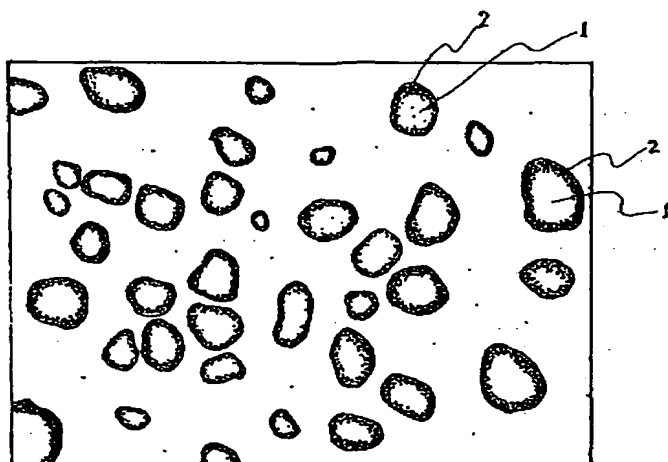
(発明の効果)

以上かかる構成よりなる本発明印刷版は、充分なゴム弾性を有し、水現像が可能で、かつ耐水系インキ性という相矛盾する性質をもっているの、産業界、環境衛生 40 上などに寄与すること大である。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は本発明印刷版の切片を顕微鏡で約300倍に拡大して観察した状態を示す概略図であり、1は疎水性ポリマーを主成分とする相、2は親水性ポリマーを主成分とする相を示す。

【第1図】



1: 疎水性ポリマーを主成分とする相

2: 親水性ポリマーを主成分とする相

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平1-219833 (JP, A)
 特開 平3-171139 (JP, A)
 特開 平1-108542 (JP, A)
 特開 平1-300246 (JP, A)
 特開 平3-196042 (JP, A)
 特開 平2-305805 (JP, A)
 特開 昭63-186232 (JP, A)
 特開 平2-175702 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁶, DB名)
 G03F 7/00, 7/004